

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Int. Cl.:

C 08 c  
C 08 c  
C 08 d  
B 60 c

Deutsche Kl.:

39 b2, 17/28  
39 b2, 11/10  
39 b3, 13/28  
63 e, 12

10

11

21

22

44

# Auslegeschrift 1 299 419

Aktenzeichen: P 12 99 419.3-44 (V 19968)

Anmeldetag: 11. Januar 1961

Auslegetag: 17. Juli 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zum Herstellen von Vulkanisaten aus Kieselsäure  
enthaltenden Kautschukmischungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Veith-Pirelli AG, 6129 Sandbach

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Mocker, Dipl.-Ing. Friedrich, 6120 Michelstadt

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

FR-PS 1 251 288

US-PS 2 686 731

DT 1 299 419

Für eine Anzahl von Vulkanisaten werden Verstärkerfüllstoffe, wie Cylciumsilika, Aluminiumsilikat, kolloidale Kieselsäure und Zinkoxyd, benötigt. Diese Füllstoffe sind insbesondere für helle Vulkanisate erforderlich, z. B. helle Schuhsohlen, farbige Fußbodenbeläge usw.

Es ist bekannt, daß diese Stoffe zwar den Kautschuk verstärken, nicht aber den Verlauf der mit Schwefel und Beschleuniger oder mit Peroxyden herbeigeführten Vulkanisation günstig beeinflussen.

Besonders wichtig ist in diesem Zusammenhang Zinkoxyd, weil es ein billiges weißes Pigment darstellt, welches zum Aufhellen eines Vulkanisats, insbesondere aber für Weißwandreifen nicht entbehrt werden kann, obwohl dieses Metalloxyd die Vulkanisation besonders ungünstig beeinflusst. Dieser nachteilige Einfluß wird auch nicht verringert, wenn als Weißpigment bekannte, Zinkoxyd enthaltende Kieselsäure als Füllstoff im normalen Vulkanisationsprozeß benutzt wird.

Um die nachteiligen Wirkungen insbesondere von Zinkoxyd zu verringern, ist ein Vulkanisationsverfahren bekannt, welches mit Zinkoxydzugaben von 1,5 Gewichtsprozent und darunter auskommt oder sogar ganz auf Zinkoxyd verzichtet. Dabei soll im Vulkanisat die Zugfestigkeit und Kerbzähigkeit steigen, was eine Verschlechterung anderer wichtiger Eigenschaften, wie Modul, Dehnung, Elastizität und Shore-Härte zur Folge hat.

Demgegenüber hat sich die Erfindung die Aufgabe gestellt, Zinkoxyd als notwendigen Bestandteil des Vulkanisationssystems mit ausreichendem Anteil zu verwenden, aber die nachteilige Wirkung auf den Vulkanisationsablauf zu vermeiden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Vulkanisaten aus Kautschukmischungen unter Verwendung von Zinkoxyd enthaltenden Kieselsäuren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Kautschukmischungen mit einem vorher hergestellten Anlagerungsprodukt von Zinkoxyd an Kieselsäure in Mengen von mindestens 5 Gewichtsprozent unterhalb 125°C vormischt, dann Vulkanisierungsmittel und sonstige übliche Kautschukzusatzstoffe zumischt und die fertige Mischung in

Abwesenheit von freiem Zinkoxyd in an sich bekannter Weise vulkanisiert.

Dadurch wird zunächst der Energie verbrauchende Vorgang vermieden, der eintritt, wenn Zinkoxyd in reiner Form der zu vulkanisierenden Mischung zugesetzt wird.

Weiter wird eine wesentliche Verbesserung der elastischen Eigenschaften und des Abriebwiderstandes des Vulkanisats erreicht.

Die nunmehr ermöglichte Zugabe ausreichender Mengen Zinkoxyd als Anlagerungsverbindung an Kieselsäure und ihre synergetische Wirkung bei der Vulkanisation ermöglicht das Herstellen heller bzw. farbiger Vulkanisate aller Art, die keine Unterschiede insbesondere der mechanischen Eigenschaften gegenüber den rußgefüllten Vulkanisaten bekannter Herstellung zeigen. Damit ergibt sich die Möglichkeit, in technischem Maßstab die verschiedensten Formkörper in gewünschten Farben mit besten, insbesondere mechanischen Eigenschaften zu fertigen und z. B. auch Fahrzeuglaufreifen herzustellen, bei denen außer den Seitenteilen auch die Laufflächen bzw. der gesamte Reifen in anderen Farben als Schwarz gehalten werden kann, was von beträchtlichem Interesse ist.

Die durchgeführten Vergleichsversuche von erfindungsgemäßen Kautschukgemischen gegenüber bekannten Mischungen lassen die erfindungsgemäß erzielte vorteilhafte Wirkung klar erkennen. Es wurden die auf nachstehender Tabelle mit I und II bezeichneten bekannten Mischungen mit den erfindungsgemäß verwendeten Mischungen III, IV und V verglichen. Die Mischung I ist eine normale schwarze Laufflächenmischung, die Mischung II eine bekannte kieselsäurehaltige Laufflächenmischung.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Mischungen III, IV, V wurden zinkhaltige Kieselsäuren mit Gehalten von 5 und 15% benutzt. Bei der Mischung V wird ein Teil der zinkhaltigen Kieselsäure durch hochabriebfesten Ofenruß ersetzt, um auch die Wirkung einer nur partiellen Zumischung von zinkhaltiger Kieselsäure zu ermitteln. Alle Mischungen wurden auf eine gleiche Härtezahl von 60 Shore  $\pm 2\%$  rezepturgemäß aufgebaut.

Die Proben I bis V setzen sich wie folgt zusammen:

	Mischung				
	I	II	III	IV	V
Butadien-Styrol-Kaltkautschuk .....	100	100	100	100	100
Dispergiermittel .....	-	4	4	4	4
Erfindungsgemäße 5% zinkhaltige Kieselsäure ...	-	-	40	-	20
Erfindungsgemäße 15% Zinkoxyd enthaltende Kieselsäure .....	-	-	-	40	-
Kieselsäure .....	-	40	-	-	-
Hochabriebfester Ofenruß .....	47	-	-	-	20
Zinkweiß .....	5	5	-	-	-
Weichmacheröl .....	10	-	-	-	-
Dispergiertes Phthalsäureanhydrid .....	-	1	1	1	1
Stearinsäure .....	1	-	-	-	-
Ozokerit .....	1	1	1	1	1
Alterungsschutzmittel .....	1	1	1	1	1
Schwefel .....	2	2,8	2,8	2,8	2,8
N-Cyclohexyl-2-benzthiazylsulfonamid .....	1,25	-	-	-	-

## Fortsetzung

	Mischung				
	I	II	III	IV	V
Basischer Beschleuniger .....	—	0,5	0,5	0,5	0,5
2-Merkaptobenzothiazol .....	—	1,5	—	—	—
Zinksalz des 2-Merkaptobenzothiazols .....	—	—	1,85	1,85	1,85

Alle Zahlen geben Gewichtsteile an.

Die gummitecnischen Prüfungen wurden an Proben durchgeführt, welche bei 151°C 45 Minuten lang vulkanisiert worden sind.

Die Prüfungen erfolgten nach den folgenden Prüfverfahren:

1. Der Modul bei 300% Dehnung (M 300%), die Zerreißfestigkeit (F) sowie die Dehnung beim Bruch (D) wurden mit dem Festigkeitsprüfer, Bauart Schopper, ermittelt und sind in kg/cm<sup>2</sup> bzw. % ursprüngliche Länge ausgedrückt.
2. Die Shore-Härte (H) wurde nach DIN 53505 bestimmt.
3. Die Stoßelastizität (E) wurde mit dem Pendelschlagwerk nach Schob (DIN 53512) ermittelt.
4. Der Widerstand gegen Weiterreißen (KZ) wurde nach DIN 53507 an kleinen Fächerproben ermittelt. Der Widerstand gegen Weiterreißen ist in kg/cm Probendicke angegeben.
5. Der Abriebwiderstand (AW) wurde nach DIN 53516 durch Messen des Volumenverlustes ermittelt, den die Probe erleidet, wenn sie entlang einer mit Schmirgelleinen belegten umlaufenden Walze geführt wird. Das Ergebnis dieser Prüfung ist in mm<sup>3</sup> angegeben.
6. Die Wärmeentwicklung (WE) wurde mittels des Goodrich-Flexometers (ASTM D 623/52 T) an zylindrischen Prüfkörpern mit einem Durchmesser von 38 mm und einer Höhe von 38 mm ermittelt. Dabei dient der Gummiprüfkörper als Kupplung zwischen zwei parallelen Scheiben, welche auf Vertikalwellen aufgebracht sind, derart, daß die Drehung der oberen Platte über den Prüfkörper auf die untere Platte übertragen wird (Drehzahl 875 UpM). Dabei drückt eine vertikale Last so auf den Prüfkörper, daß dieser komprimiert wird. Gleichzeitig bewegt eine waagerechte Kraft die untere Platte seitlich. Die Laufzeit betrug jeweils 2 Minuten bei Auswinklungen von 1, 2, 3 und 4 mm. Im Anschluß daran wurde mittels eines Einstich-Pyrometers die Temperatur im Inneren der Prüfkörper gemessen. Die Temperatur ist in °C angegeben.

Diese Prüfungen brachten folgende Ergebnisse:

	Mischung				
	I	II	III	IV	V
M 300% .....	97	62	67	70	67
F .....	232	200	268	220	210

	Mischung				
	I	II	III	IV	V
D .....	530	600	600	580	570
H .....	60	59	59	58	59
E .....	36	42	43	42	46
KZ .....	12,2	12,2	12,1	10,1	13,1
AW .....	93	124	97	105	104
WE .....	90	91	83	99	90

Diese Tabelle zeigt, daß die Wirkung der zinkhaltigen Kieselsäure die mechanischen Vulkanisationseigenschaften deutlich verbessert. Die Ergebnisse sind einer nur rußgefüllten Mischung praktisch gleichwertig. Die Erfindung ermöglicht es somit, daß man ohne Verwendung von Verstärkeruß z. B. eine Reifenlauffläche mit gleichwertigen Eigenschaften herstellen kann.

Die Mischung III wird vorteilhaft für die Herstellung von Laufflächen für KFZ-Luftreifen angewandt, wobei Karkassenmischungen aus Naturkautschuk ohne die erfindungsgemäßen Bestandteile benutzt werden können.

Die praktische Verschleißprüfung des erfindungsgemäß hergestellten Vulkanisats (Reifen) bestätigt die Gleichwertigkeit mit einem Rußreifen. Andererseits ergibt sich eine geringere Rißanfälligkeits infolge der günstigen synergetischen Wirkung der erfindungsgemäßen Bestandteile gegenüber Rußmischungen.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Vulkanisaten aus Kautschukmischungen unter Verwendung von Zinkoxyd enthaltenden Kieselsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kautschukmischungen mit einem vorher hergestellten Anlagerungsprodukt von Zinkoxyd an Kieselsäure in Mengen von mindestens 5 Gewichtsprozent unterhalb 125°C vormischt, dann Vulkanisierungsmittel und sonstige übliche Kautschukzusatzstoffe zumischt und die fertige Mischung in Abwesenheit von freiem Zinkoxyd in an sich bekannter Weise vulkanisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß den Kautschukmischungen Farbpigmente und Farbstoffe zugemischt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß den Kautschukmischungen Kanal- und/oder Ofenruß zugemischt wird.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**